

(j)

Original document

# CARBON MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

Publication number: JP2000182617

Publication date: 2000-06-30

Inventor: NAGOSHI MASAYASU; MIYAZAWA KUNIO; NODA TAKESHI; SATO KAORU; KONDO TAKAAKI

Applicant: NIPPON KOKAN KK

Classification:

- international: *C01B31/02; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/40; C01B31/00; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/36; (IPC1-7): H01M4/58; C01B31/02; H01M4/02; H01M10/40*

- european:

Application number: JP19980357443 19981216

Priority number(s): JP19980357443 19981216

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2000182617

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery and a carbon material for a lithium secondary battery electrode having a flat discharging potential, high charge/discharge efficiency at an initial period, excellent cycle characteristics, high capacity and excellent coating capability. **SOLUTION:** A carbon material for a lithium secondary battery electrode is carbon powder prepared by carbonizing and graphitizing natural graphite, kish graphite or a mixture thereof together with pitch, resin or a mixture thereof, and its properties are  $d(002) \leq 0.337$  nm,  $L_c \geq 30$  nm,  $L_a \geq 30$  nm, 2 or less for an aspect ratio by X-ray diffraction analysis and 5 m<sup>2</sup>/g or less for a specific surface area by N<sub>2</sub>-BET analysis.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(f)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-182617

(P2000-182617A)

(43) 公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 B 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-357443

(22) 出願日 平成10年12月16日 (1998.12.16)

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 名越 正泰

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

日本鋼管株式会社内

(72) 発明者 宮澤 邦夫

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

日本鋼管株式会社内

(74) 代理人 100083839

弁理士 石川 泰男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池電極用炭素材料およびその製造方法およびリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 放電電位が平坦で初期の充放電効率が高く、サイクル特性に優れ、高容量で塗工性に優れたリチウム二次電池電極用炭素材料およびリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池電極用炭素材料は、天然黒鉛またはキッシュグラファイトまたはこれらの混合物と、ピッチ、樹脂またはこれらの混合物とを炭化し黒鉛化した炭素粉末であって、X線回折の結晶データで、 $d(002) \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 30 \text{ nm}$ 、 $L_a \geq 30 \text{ nm}$ であり、アスペクト比が2以下で、且つ、 $N_2$ -BET比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然黒鉛またはキッシュグラファイトまたはこれらの混合物と、ピッチ、樹脂またはこれらの混合物またはこれらの熱処理物とを、炭化し黒鉛化した炭素粉末であって、X線回折の結晶データで、 $d(002) \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $Lc \geq 30 \text{ nm}$ 、 $La \geq 30 \text{ nm}$ であり、アスペクト比が2以下であって、且つ、 $N_2$ -BET比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする、リチウム二次電池電極用炭素材料。

【請求項2】 前記天然黒鉛またはキッシュグラファイトは、X線回折の結晶データで、 $d(002) \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $Lc \geq 30 \text{ nm}$ 、 $La \geq 30 \text{ nm}$ であって、高結晶の鱗状黒鉛である、請求項1に記載のリチウム二次電池電極用炭素材料。

【請求項3】 ピッチ、樹脂またはこれらの混合物またはこれらの熱処理物は、易黒鉛化性である、請求項1または2記載の電極用炭素材料。

【請求項4】 正極と、炭素材料からなる負極とからなるリチウム二次電池において、前記負極として、請求項1から3の何れか1つに記載の炭素材料を使用することを特徴とする、リチウム二次電池。

【請求項5】 天然黒鉛またはキッシュグラファイトまたはこれらの混合物に対し、ピッチ、樹脂またはこれらの混合物またはこれらの熱処理物を、5～95wt.%混合し、次いで、炭化・黒鉛化処理を施した後、これをアスペクト比2以下、 $N_2$ -BET比表面積 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下に粉碎することを特徴とする、リチウム二次電池電極用炭素材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、高性能な二次電池電極用炭素材料およびその製造方法および前記炭素材料をリチウムイオン二次電池の負極として使用したリチウム二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電気、電子機器の小型化および軽量化に伴い、二次電池に対する高エネルギー密度化の要求が高まっている。このような要求を満たす高エネルギー密度二次電池としてリチウムイオン二次電池が注目され、その開発が急がれている。

【0003】リチウムイオン二次電池は、正極として例えばコバルト酸リチウムを使用し、負極として黒鉛等の炭素材料を使用して、充電時にリチウムイオンを負極である炭素材料に吸蔵させ、放電時には、吸蔵されているリチウムイオンを負極から放出させるものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】負極材料として、例えば、特開平7-134988号公報には、石油または石炭系の重質油から誘導されるMCMB（メソカーボンマイクロビーズ）やメソフェーズピッチの粉末のような炭

素原料または樹脂を炭素化または黒鉛化したものを使用することが開示されているが、このような負極材料では、必ずしも高い放電容量は得られていない。

【0005】特開平6-290774号公報には、負極材料として高結晶の天然黒鉛を使用することが開示されている。高結晶の天然黒鉛は、確かに放電容量が大きい、一般的に初期の非可逆容量が大きく、サイクル特性が悪い。これらの黒鉛粉末は、一般的には鱗片状であり、リチウムイオン二次電池を作製する際のフィルム施工性にも問題がある。

【0006】特開平7-282799号公報には、負極を構成する炭素質活物質がピッチコークスを焼成してなる炭素粉末であって、X線回折の結晶データで、 $d(002) \leq 0.340 \text{ nm}$ 、 $Lc \geq 20 \text{ nm}$ 、 $La \geq 20 \text{ nm}$ であり、熱膨張係数（CTE）が $CTE \geq 3.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ を満たすリチウム二次電池が開示されている。しかしながら、このような二次電池は、炭素質活物質としてピッチコークスを焼成した炭素粉末を使用しているため、安全性の高い結晶を得ることが困難であり、 $320 \text{ mAh/g}$ を超える初期放電容量を得ることはできない問題がある。

【0007】また、特開平8-83608号公報には、炭素質物が、黒鉛化したメソフェーズピッチ系炭素繊維粉末と、人造黒鉛または天然黒鉛のような炭素粉末との混合物からなるリチウム二次電池が開示されている。

【0008】しかしながら、このような二次電池は、炭素質物として、黒鉛化したメソフェーズピッチ系炭素繊維粉末と、人造黒鉛または天然黒鉛のような黒鉛粉末との混合物が使用されているため、電池特性は、混合物の平均値しか示さない。たとえば、天然黒鉛の低いサイクル特性や塗工性は、混合物としてのサイクル特性や塗工性を低下させてしまう問題がある。

【0009】従って、この発明の目的は、上述した問題を解決し、放電電位が平坦で初期の充放電効率が高く、サイクル特性に優れ、高容量で塗工性の優れた、リチウム二次電池電極用黒鉛質炭素材料およびその製造方法およびリチウム二次電池を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、放電電位が平坦で初期の充放電効率が高く、サイクル特性に優れ、高容量で塗工性の優れた、リチウム二次電池電極用黒鉛質炭素材料を開発すべく鋭意研究を重ねた。

【0011】その結果、天然黒鉛において初期の非可逆容量が大きく、サイクル特性の悪いことは、天然黒鉛の結晶が鱗片状であり、比表面積が大きいこと、表面欠陥や黒鉛結晶の隙間に捕獲されるリチウムイオンの量が多いことによるものであり、また、リチウムイオン二次電池を作製する際のフィルム塗工性の悪さも、黒鉛粉末が鱗片状であることによるものであることがわかり、これらから、天然黒鉛の高結晶性を生かしつつ黒鉛粉末の形

状を制御すれば、上記課題を解決し得るリチウム二次電池電極用黒鉛質炭素材料が得られることを知見した。

【0012】この発明は、上記知見に基づいてなされたものであって、請求項1に記載の発明のリチウム二次電池電極用炭素材料は、天然黒鉛またはキッシュグラファイトまたはこれらの混合物と、ピッチ、樹脂またはこれらの混合物またはこれらの熱処理物を、炭化し黒鉛化した炭素粉末であって、X線回折の結晶データで、 $d(002) \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 30 \text{ nm}$ 、 $L_a \geq 30 \text{ nm}$ であり、アスペクト比が2以下であって、且つ、 $N_2$ -BET比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることに特徴を有するものである。

【0013】請求項2に記載の発明は、前記天然黒鉛またはキッシュグラファイトが、X線回折の結晶データで、 $d(002) \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 30 \text{ nm}$ 、 $L_a \geq 30 \text{ nm}$ であって、高結晶の鱗状黒鉛であることに特徴を有するものである。

【0014】請求項3に記載の発明は、ピッチ、樹脂またはこれらの混合物またはこれらの熱処理物が易黒鉛化性であることに特徴を有するものである。請求項4に記載のリチウム二次電池は、請求項1から3の何れか1つに記載の炭素材料を負極として使用することに特徴を有するものである。

【0015】請求項5に記載の、リチウム二次電池電極用炭素材料の製造方法は、天然黒鉛またはキッシュグラファイトまたはこれらの混合物に対し、ピッチ、樹脂またはこれらの混合物またはこれらの熱処理物を、5～95wt.%混合し、次いで、炭化・黒鉛化処理を施した後、これをアスペクト比2以下、 $N_2$ -BET比表面積 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下に粉砕することに特徴を有するものである。

【0016】

【発明の実施の形態】この発明において、リチウム二次電池電極用炭素材料は、天然黒鉛またはキッシュグラファイトまたはこれらの混合物と、ピッチ、樹脂またはこれらの混合物またはこれらの熱処理物を、炭化し黒鉛化した炭素粉末であって、X線回折の結晶データで、

(002)面の面間隔 $d(002) \leq 0.337 \text{ nm}$ 、積層方向の結晶子の大きさ $L_c \geq 30 \text{ nm}$ 、層方向の結晶子の大きさ $L_a \geq 30 \text{ nm}$ であり、アスペクト比が2以下で、 $N_2$ ガス吸着BET法による比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが必要である。

【0017】このような炭素材料を負極として使用することにより、放電電位が平坦で、初期の充放電効率が高く、サイクル特性に優れ、高容量で塗工性のよいリチウム二次電池が得られる。

【0018】上記天然黒鉛またはキッシュグラファイトまたはこれらの混合物と、ピッチ、樹脂またはこれらの混合物またはこれらの熱処理物を炭化し黒鉛化した炭素粉末が、X線回折の結晶データで、 $d(002) > 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c < 30 \text{ nm}$ 、 $L_a < 30 \text{ nm}$ で

は、黒鉛構造の発達度が低く、十分な放電容量を得ることができず、電池のエネルギー密度も低下する。

【0019】また、前記炭素粉末のアスペクト比が2超であると、黒鉛結晶の形状異方性が大きくなり、塗工性が低下する問題が生じ、 $N_2$ ガス吸着BET法による比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 超であると、微視的な表面積が増加し、リチウムイオンがトラップされる場所が増加するため、充放電効率およびサイクル特性が著しく低下する問題が生ずる。

【0020】炭素粉末の平均粒径は、1～50 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。炭素粉末の平均粒径が50 $\mu\text{m}$ を超えて大きいと、リチウムイオン二次電池を作製する際の電極フィルムの塗工性に問題が生ずる。また、黒鉛は、その自己潤滑性のために、微粉砕が非常に困難であるため、平均粒径を1 $\mu\text{m}$ 未満に小さくすることは経済的ではない。

【0021】基材となる天然黒鉛は、鱗状黒鉛または鱗片状黒鉛などの高結晶性のものがよい。また、キッシュグラファイトは、溶鉱炉において溶鉄中に高温高压下で溶解した炭素が、出鉄後、温度ならびに圧力の低下によって鱗状の黒鉛となり析出するものであって、X線回折の結晶データで、 $d(002) \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 30 \text{ nm}$ 、 $L_a \geq 30 \text{ nm}$ である高結晶の鱗状黒鉛である。

【0022】これらの天然黒鉛またはキッシュグラファイトに対して、ピッチ、樹脂またはその混合物を添加し加熱混合して複合化したピッチ・グラファイト混合物を、アスペクト比が2以下に粉砕することによって、炭素微粒子が得られる。

【0023】この炭素微粒子は、加熱混合するピッチまたは樹脂によっては、炭化・黒鉛化する場合に熱溶解し、微粒子の形状を保持することができない場合が生ずる。このような、熱溶解する可能性のあるピッチまたは樹脂の場合には、空気などにより酸化処理することによって、不融化することができる。

【0024】上記によって得られた熱溶解しない炭素微粒子を炭化・黒鉛化して、黒鉛化炭素粉末とする。この黒鉛化炭素粉末は、X線回折の結晶データで、 $d(002) \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 30 \text{ nm}$ 、 $L_a \geq 30 \text{ nm}$ であり、基材の天然黒鉛やキッシュグラファイトのような鱗片状の形状ではなく、アスペクト比が2以下の角の丸い塊状の微粒子になっている。

【0025】上記天然黒鉛またはキッシュグラファイトに対する、ピッチ、樹脂またはその混合物の添加量は、5から95wt.%とすることが必要である。上記添加量が5wt.%未満では、混合物をアスペクト比が2以下の塊状粒子にすることが困難で、即ち塗工性の向上を望めない。また、比表面積を低くすることも困難になるので、充放電効率やサイクル特性も低いものになる。

【0026】一方、上記添加量が95wt.%超では、BE

T比表面積およびアスペクト比は規定の範囲に入るが、黒鉛結晶性の向上が困難で放電容量の高い黒鉛粒子とならない。

【0027】加熱混合するピッチまたは樹脂は、焼成によって黒鉛結晶性の発達しやすい、いわゆる易黒鉛化性のものがよく、例えば、石油または石炭系の重質油から誘導されるピッチを使用する。その他の炭素原料としては、塩化ビニル樹脂等の樹脂をピッチ化したものが使用される。

【0028】ピッチまたは樹脂の加熱混合は、ニーダーでの混練、ピッチまたは樹脂が収容された熱処理反応容器内への基材黒鉛の添加等、種々の方法によって行うことができる。

【0029】分散性のよい複合化を行うためには、ピッチまたは樹脂が収容された熱処理反応容器内に基材黒鉛を添加することが好ましく、コールタールピッチを反応容器内で軟化溶解させ、これに天然黒鉛またはキッシュグラファイトを所定量添加した後、常圧下で400℃程度の温度で攪拌を行いながら熱処理する。

【0030】この熱処理中にコールタールピッチは、高い軟化点のピッチに変化するが、天然黒鉛またはキッシュグラファイトは、熱処理中にピッチ中に分散する。熱処理時間は、天然黒鉛またはキッシュグラファイトとピッチ混合物の軟化点が375℃以下になるように自由に設定することができる。軟化点が375℃よりも高い場合には、液体としてのハンドリングができなくなり、実用上適当ではない。

【0031】上記混合物を冷却固化した後、粒径を200メッシュアンダー、平均粒径50μm以下好ましくは5~30μmで、アスペクト比2以下に粉碎する。この粉碎工程において、熱処理反応容器内に基材としての黒鉛を添加した混合物には、黒鉛の抜けなどが起こりにくい。粉碎機としては特に限定されるものではなく、例えば、ジェットミル、攪拌ミル、高速回転ミル等、通常の粉碎機が使用される。上記混合物は、一般的には熱溶解するため常法により空気雰囲気中で酸化し、不融化するものが好ましい。

【0032】軟化溶解しない天然黒鉛またはキッシュグラファイトとピッチとの複合粒子に対し、常法に従って炭化・黒鉛化処理を施す。炭化・黒鉛化処理は、バッチ的でもまた連続的でも行うことができる。炭化・黒鉛化の各種条件および装置は、従来公知の各種条件および装置をそのまま使用することができる。なお、炭化・黒鉛化処理工程において、粒子形状に大きな変化は生じない。

【0033】上述のようにして得られた本発明の炭素質材料は、X線回折の結晶データで、 $d(002) \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 30 \text{ nm}$ 、 $L_a \geq 30 \text{ nm}$ であり、アスペクト比が2以下であって、且つ、 $N_2$ -BET比表面積は $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下で小さく、そのために電解液と

の反応性も低く、非可逆容量も比較的小さい。

【0034】負極活物質として上記本発明の黒鉛質結晶炭素材料を使用し、正極活物質として、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウム酸化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等のカルコゲン化合物のうちの一種または複数種を組み合わせることで使用することにより、4ボルト程度の高い放電電圧を有するリチウムイオン二次電池が得られる。

【0035】これらの活物質は、形成される塗工膜中に均一に分散されていることが好ましい。そのために、正極および負極の活物質として、1~100μmの範囲の粒径を有する、平均粒径が5~40μm、好ましくは、10~25μmの粉体を使用することが好ましい。

【0036】活物質の結着剤としては、現在は、PVD Fなどのフッ素系樹脂が一般的に使用されており、上記微粉末の活物質と適当な分散媒を用いて混練または分散溶解し、電極塗工液を作製する。

【0037】次いで、得られた塗工液を使用して集電体上に塗工する。塗工方法としては、グラビア、グラビアリバース、ダイコートおよびスライドコート等の方式を用いる。次いで、塗工した塗工液を乾燥させる乾燥工程を経て、所望の膜厚の活物質層が形成され、正極および負極の電極板とされる。電極板に使用される集電体としては、厚さ10~30μm程度のアルミニウム、銅等の金属箔が用いられる。

【0038】上述のようにして作製された正極および負極の電極板を用い、リチウムイオン二次電池を調製する際の電解液としては、溶質のリチウム塩を有機溶媒に溶かした非水電解液が使用される。

【0039】その際に使用される非水電解液における有機溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,1-及び1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、エチレングリコール、サルファイト等の単独または2種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0040】電解質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等の無機リチウム塩、および、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 等の有機リチウム塩が使用される。

【0041】

【実施例】次に、この発明を実施例によって比較例と共に説明する。

【実施例1】軟化点105℃のコールタール系減圧ビッチ100重量部に対し、平均粒径5 $\mu$ m、X線回折の結晶データで、 $d(002)=0.336$ nm、 $Lc>50$ nm、 $La>100$ nmのキッシュグラファイトを100重量部添加し、400℃の温度で3時間加熱処理を施すことによって、軟化点370℃の高軟化点ビッチを調製した。

【0042】このグラファイト・ビッチの混合物を、平均粒径16 $\mu$ mの微粉末に調整し、空気気流中において昇温速度4℃/分で130℃から260℃まで昇温し1時間炭化処理を行った後、アルゴン雰囲気下において2800℃で60分間黒鉛化処理を施すことによって、X線回折の結晶データで、 $d(002)=0.336$ nm、 $Lc>50$ nm、 $La>100$ nmであり、平均のアスペクト比が1.5で、 $N_2$ -BET比表面積が1.2m<sup>2</sup>/gの本発明の炭素材料を調製した。

【0043】【実施例2】グラファイトとして、平均粒径12 $\mu$ m、X線回折の結晶データで、 $d(002)=0.335$ nm、 $Lc>50$ nm、 $La>80$ nmの高純度天然黒鉛を使用したほかは、実施例1と同様の条件によって調整した黒鉛化炭素粉末からなる、平均のアスペクト比が1.3で、 $N_2$ -BET比表面積が1.0m<sup>2</sup>/gの本発明の炭素材料を調製した。

【0044】【比較例1】平均粒径12 $\mu$ m、X線回折の結晶データで、 $d(002)=0.335$ nm、 $Lc>50$ nm、 $La>80$ nmのnmであり、平均のアスペクト比が3.0で、 $N_2$ -BET比表面積が8.3m<sup>2</sup>/gの高純度天然黒鉛からなる比較用の炭素材料を調

製した。

【0045】【比較例2】平均粒径5 $\mu$ m、X線回折の結晶データで、 $d(002)=0.336$ nm、 $Lc>50$ nm、 $La>100$ nmであり、平均のアスペクト比が3.5で、 $N_2$ -BET比表面積が11.0m<sup>2</sup>/gのキッシュグラファイトからなる比較用の炭素材料を調製した。

【0046】上述した本発明および比較用の炭素材料を負極として使用し、下記のようにしてリチウム二次電池を調製した。炭素負極材料20mgを厚さ0.5mmのステンレス板に100メッシュのステンレスメッシュを溶接した集電体上に均一に広げる。50 $\mu$ lのポリビニリデンフルオライド(PVDF)のN-メチルピロリドン溶液を炭素試料上に滴下する。スパーテルで炭素粉末とバインダ溶液とをよく混合し、メッシュ内に塗り込むようにして均一に広げる(直径:13mm)。溶剤が蒸発した後、3.8T/cm<sup>2</sup>で圧着し、150℃の温度で5時間真空乾燥することにより電極とする。

【0047】対極として、リチウム箔を使用し、電解液としてLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの濃度に溶解したエチレンカーボネートとジエチレンカーボネートとの等モル混合溶媒を使用した。

【0048】このようにして調製されたリチウム二次電池の充放電容量、効率、10回目の放電容量および、塗工性を調べ、その結果を表1に示した。

【0049】

【表1】

試料	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	効率 (%)	10回目の放電容量 (mAh/g)	塗工性
実施例1	364	337	92.6	330	○
実施例2	367	336	91.6	326	○
比較例1	453	364	80.4	328	×
比較例2	470	353	75.1	321	×

【0050】充放電容量の測定は、炭素材への充電時に、電流密度0.1mA/cm<sup>2</sup>の定電流で行った。アスペクト比は、黒鉛粒子を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果により計算した。X線回折は、学振法に基づいて測定した。塗工性は、黒鉛粒子をフィルム状にしたときのかさ密度が天然黒鉛の場合よりも10%以上高いものを○印で示し、10%未満のものを×印で示した。

【0051】表1から明らかなように、本発明実施例の炭素材料を使用した場合には、比較例の天然黒鉛および

キッシュグラファイトからなる炭素材料を使用した場合に比べて、初期効率、サイクル特性および塗工性が顕著に改善されていた。

【0052】

【発明の効果】以上述べたように、この発明によれば、放電電位が平坦で初期の充放電効率が高く、サイクル特性に優れ、高容量で塗工性の優れた、リチウム二次電池電極用黒鉛質炭素材料およびリチウム二次電池が得られる、工業上有用な効果がもたらされる。

フロントページの続き

(72)発明者 野田 健史

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 佐藤 馨

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 近藤 隆明

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

Fターム(参考) 4G046 CA00 CA04 CA07 CB02 CB08  
CB09 CC01  
5H003 AA02 AA04 BA01 BA03 BB01  
BC01 BC06 BD00 BD02 BD03  
BD04 BD05  
5H014 AA01 BB01 BB06 EE08 HH00  
HH01 HH06  
5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AK05  
AL07 AM03 AM04 AM05 AM07  
CJ02 CJ08 DJ17 HJ01 HJ05  
HJ07 HJ13